

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАВАНАДАТ-ИОНОВ С ИОНАМИ СКАНДИЯ (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ю.В. Зарянская, С.Ю. Пальчикова, И.Я. Безруков, В.Н. Музгин
Уральский государственный технический университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Изучены системы: $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COCH}_3$. На основании химических анализов растворов и твердых фаз, pH-метрии, ИК-спектроскопии и данных термического и рентгенофазового анализов установлено, что взаимодействие метаванадат-ионов с ионами скандия (III) сопровождается сопряженным гидролизом и осаждением рентгеноаморфного дигидродекаванадата гидроксооскандия $[\text{Sc}(\text{OH})_x]_{\frac{4}{3-x}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Последний взаимодействует с избытком метаванадата натрия, образуя двойной декаванадат гидроксооскандия и натрия.

Добавление ацетона не способствует образованию нормального декаванадата скандия, а приводит к протолитическому осаждению гекса- и додекаванадатов. Аналогично действует добавление азотной кислоты.

Добавление гидроксида натрия к смеси $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ (1:1) приводит к более полному осаждению дигидродекаванадата гидроксооскандия с одновременным углублением гидролиза ионов скандия в осадке. Избыток щелочи постепенно превращает декаванадат- в метаванадат-ионы, обуславливает выход ванадия из осадка и накопление в последнем ионов натрия и нитрата.

Зарянская Юлия Валерьевна – аспирант Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: аналитическая химия редких элементов.

Автор 5 работ.

Пальчикова Светлана Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов анализа УГТУ.

Область научных интересов: аналитическая химия редких элементов.

Автор 35 работ.

Безруков Иван Яковлевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов анализа УГТУ.

Область научных интересов: химия ванадия и его соединений.

Автор более 100 работ и монографии.

Музгин Владимир Николаевич – заведующий кафедрой физико-химических методов анализа УГТУ, профессор, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 320 работ, 20 авторских свидетельств и монографии.

Сведения о составе полученных из водных растворов ванадатов скандия противоречивы [1-3]. Они не содержат достаточного обоснования индивидуальности соединений. Из-за сложности и многообразия процессов, протекающих в изученных системах, авторам [1-3] не удалось также полностью выявить химизм взаимодействия ионов.

При изучении химизма взаимодействия любых ионов в растворах необходимо четко представлять их состояние не только в момент смешивания растворов, но и в течение всего времени взаимодействия и установления равновесия. Подробный обзор по состоянию ионов ванадия дан в работе [4]. Сведения о состоянии ионов скандия (III) приведены в табл. 1. На основании уравнений зависимости pH от $\lg C$ (где C – молярная концентрация скандия), полученных из выражений для констант гидролиза ионов скандия, констант образования гидроксокомплексов скандия, а также произведения растворимости его гидроксида, построена номограмма состояния ионов скандия в водной среде (рис. 1). Сплошные линии проходят по участкам, где равновесные формы находятся в молярном соотношении 1:1. Аналогичным образом построена номограмма для определения состояния ионов ванадия в водной среде в работе [4].

Таблица 1

Константы гидролиза Sc^{3+} ($\chi_{\text{гп}}$), образования гидроксокомплексов $\text{Sc}_q(\text{OH})_p^{3q-p}$ ($\beta_{\text{гп}}$), димеризации ионов (k_d) и ПР гидроксида скандия, полученные в перхлоратной среде при температуре 25°C

Константа	$\lg(\chi_{\text{гп}})$, $\lg(\beta_{\text{гп}})$, $\lg(k_d)$	Ионная сила раствора	Молярная кон- центрация скандия, М	Метод определения константы	Индекс линии	Литература
χ_{11}	-4,74	0,10	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	1а	[5]
	-4,93	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	1б	[5]
	-4,61	0,01	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	1в	[5]
	-4,90	0,50	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	1г	[5]
	-5,11	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 8.0 \cdot 10^{-2}$	-	1д	[6]
	-4,55	0,05	$5.0 \cdot 10^{-5}$	ПТ	1е	[7]
	-3,82	0,01	$6.0 \cdot 10^{-7}$	ЭК	1ж	[8]
χ_{12}	-5,78	0,10	$1.6 \cdot 10^{-5}$	СФ	2а	[9]
	-5,10	1,00	-	ПТ	2б	[10]
	-6,10	0,10	-	СФ	2в	[10]
χ_{13}	-6,58	0,10	$1.6 \cdot 10^{-5}$	СФ	3	[9]
β_{11}	9,26	1,00	$1.0 \cdot 10^{-3}$	ПТ	4а	[11]
	9,44	0,05	$5.0 \cdot 10^{-5}$	ПТ	4б	[7]
	9,06	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	4в	[5]
	9,25	0,10	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	4г	[5]
β_{12}	8,47	1,00	$1.0 \cdot 10^{-3}$	ПТ	5	[11]
β_{13}	7,73	1,00	$1.0 \cdot 10^{-3}$	ПТ	6	[11]
β_{14}^{**}	-4,89	-	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-5}$	ПТ	7	[12]
β_{15}^{**}	-5,08	-	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-5}$	ПТ	8	[12]
β_{16}^{**}	-6,28	-	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-5}$	ПТ	9	[12]
ПР ^{**}	-27,00	-	-	-	10	[13]
k_d	3,87	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	11а	[5]
	3,87	0,01	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	11б	[5]
	3,82	0,10	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	11в	[5]
	3,90	0,50	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	11г	[5]
	3,80	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-2}$	ЭХ	11д	[5]
χ_{22}	-6,10	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 8.0 \cdot 10^{-2}$	ПТ	12	[6]
χ_{34}	-13,10	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 8.0 \cdot 10^{-2}$	ПТ	13	[6]
χ_{35}	-17,50	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 8.0 \cdot 10^{-2}$	ПТ	14	[6]
χ_{46}	-19,70	1,00	$1.25 \cdot 10^{-3} - 8.0 \cdot 10^{-2}$	ПТ	15	[6]

* - константы, полученные в перхлоратной среде при температуре 20°C;

** - константы, полученные в щелочной среде (4-9 М NaOH) при температуре 25°C.

ЭХ - электрохимический, ЭК - экстракционный, ПТ - потенциометрический, СФ - спектрофотометрический методы определения констант.

Целью настоящего исследования является изучение химизма взаимодействия метаванадат-ионов с ионами скандия (III) и поведения продуктов взаимодействия при изменении значений pH среды.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены три системы: $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-NaOH-H}_2\text{O}$. Исследования проводили при постоянной концентрации нитрата скандия, равной 0.066 моль/дм³, методом серий проб с переменной концентрацией одного из компонен-

тов. Исходный раствор нитрата скандия готовили из соответствующего оксида (ч.д.а.) и HNO_3 (х.ч.) [14], а исходный раствор метаванадата натрия - растворением соли (ч.д.а.) в воде. Раствор NaOH (х.ч.), не содержащий карбонатов, готовили по известной методике [14].

В каждой пробе к аликвоте раствора нитрата скандия добавляли раствор метаванадата натрия, а затем либо воду до 50 см³, либо кислоту или щелочь и воду до 50 см³ соответственно указанным сериям. Пробы перемешивали на вибрационной лабораторной мешалке типа 358S (Польша) в течение 7-10 суток при температуре

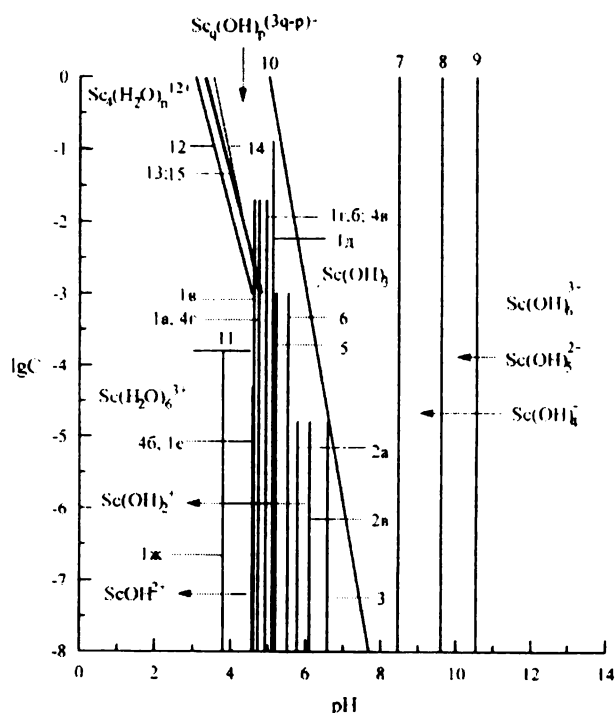


Рис. 1. Номограмма для определения состояния ионов скандия (III) в водных растворах. Исходные данные для расчета и индексы линий приведены в табл. 1. Линии разделяют области преобладания ионов

(20 ± 1)°C до достижения неизменной во времени величины pH растворов, что свидетельствует о приближении к состоянию равновесия. После этого фазы разделяли фильтрованием. Осадки промывали небольшим количеством (5-10 см³) ледяной воды и сушили на воздухе до постоянной массы. В осадках определяли содержание ванадия, скандия, натрия, воды, а в некоторых пробах и содержание нитрат-ионов. Кроме этого проводили рентгенофазовый, термический и ИК-спектроскопический анализы осадков. В растворах определяли значение величины pH и содержание ванадия и скандия. В системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COCH}_3$ анализировали только осадки.

Содержание ванадия определяли оксидиметрическим титрованием солью $\text{Fe}(\text{II})$ [14, 15], а натрия — пламенной фотометрией на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1 производства фирмы "Карл Цейсс-Йена" методом добавок. Скандий при малом содержании (менее $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) определяли спектрофотометрически с реагентом арсеназо III в кислой среде на спектрофотометре СФ-64. При больших содержаниях скандия (более $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) ванадий (V) предварительно восстанавливали до V(IV) и определяли сумму ванадия и скандия методом обратного комплексонометрического титрования

избытка комплексона III раствором сульфата меди (II) в присутствии ацетатного буфера (pH 5.5) с индикатором ПАН. Содержание скандия в последнем случае находили по разности комплексонометрического и оксидиметрического титрования. Относительные погрешности определения концентраций натрия, ванадия, скандия при доверительной вероятности $p=0.95$ составляли $\pm 1\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 1\%$ соответственно.

Кривые термического анализа осадков снимали на дериватографе OD-102 (Венгрия) со скоростью нагрева 9 градусов в минуту (атмосфера — воздух). По кривым термического анализа определяли содержание воды и наличие нитратов.

ИК-спектры образцов, подготовленных для съемки в виде суспензий в вазелиновом масле или в виде таблеток с KBr, записывали на спектрофотометрах Specord M80 и Specord M82 (Карл Цейсс-Йена). Рентгенофазовый анализ выполняли на универсальном рентгеновском дифрактометре URD-6.63 (Карл Цейсс-Йена) с использованием CuK_α -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализов серии $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-H}_2\text{O}$ представлены на рис. 2, из которого следует, что при добавлении метаванадата натрия к раствору соли скандия образуются осадки с мольным отношением V/Sc, убывающим от 10,48 до 1,35.

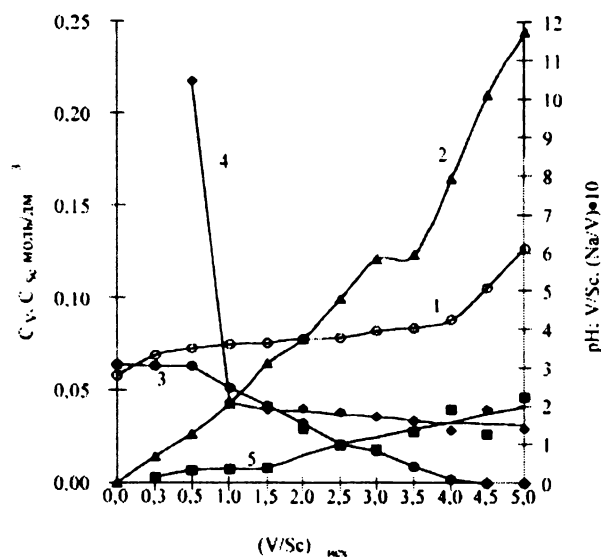
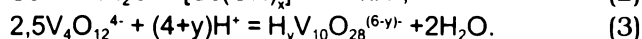
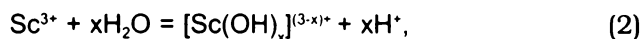


Рис. 2. Зависимости значений pH растворов (1), молярных концентраций ванадия (2) и скандия (3) в растворах, мольных отношений V/Sc (4) и Na/V (5) в твердых фазах от исходного мольного отношения V/Sc при взаимодействии нитрата скандия с метаванадатом натрия в системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-H}_2\text{O}$

Раствор при этом сразу же после смешения приобретает присущую декаванадат-ионам оранжевую окраску. На основании величин pH растворов и номограмм состояния ионов ванадия (V) (рис. 1 [4]) и скандия (III) (рис. 1) можно утверждать, что при взаимодействии происходит сопряженный гидролиз, который можно представить следующими уравнениями:



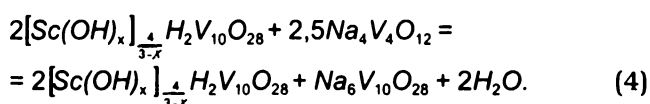
или сокращенно



Связывание ионов H^+ способствует дальнейшему гидролизу скандия и образованию моно- и полиядерных гидроксокомплексов типа $\text{Sc}_q(\text{OH})_p^{(3q-p)+}$ или $\text{Sc}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$, где $x=p/q$. Продукты гидролиза взаимодействуют друг с другом, образуя желтый осадок состава $[\text{Sc}(\text{OH})_x]_{\frac{6-y}{3-x}} \text{H}_y\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Отношение V/Sc в осадках декаванадатов гидроксоскандия, полученных при $\text{pH} < 4$ (рис. 2), соответствует представленной формуле только в том случае, если величина "у" близка к двум.

Образовавшийся при исходном мольном отношении V/Sc=0,3 темно-коричневый осадок по составу близок к додекаванадату натрия $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и имеет характерные для него полосы поглощения 1010, 890, 840 и 760 см^{-1} в ИК-спектре [16]. Его образование связано с низким значением pH, обусловленным наличием небольшого количества свободной кислоты в растворе нитрата скандия.

Рентгеноаморфные желтые осадки, выпадающие в пробах с исходными мольными отношениями V/Sc от 0,5 до 4,0, содержат в ИК-спектрах характерные для декаванадатов полосы поглощения при 960, 840-850 и 720 см^{-1} . Кроме этих полос в ИК-спектрах осадков присутствуют полосы поглощения 1620 см^{-1} и слабо выраженная полоса 915-930 см^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями молекул воды и гидроксильных группировок соответственно, а также интенсивная полоса 1375 - 1380 см^{-1} , характерная для нитрат-ионов. Накопление ионов натрия в этих осадках обусловлено протеканием следующего процесса:



Снижение отношения V/Sc в осадках вызвано углублением процесса гидролиза ионов скан-

дия, а наличие нитратных группировок в осадках - одновременным образованием основного нитрата скандия.

По результатам термического анализа дегидратация рентгеноаморфного осадка, полученного при исходном мольном отношении V/Sc=4,0, протекает в два этапа: до 160°С удаляется преимущественно кристаллизационная вода, а в интервале температур 160-360°С - вода, входящая в состав гидроксокациона скандия в виде OH^- -группировок. Наблюдаемый на кривой DTA эндотермический эффект с максимумом при 440°С, сопровождающийся убылью масс, связан с удалением нитратных группировок. В ИК-спектре осадка, прокаленного при температуре 500°С, отсутствуют линии поглощения, характерные для ионов NO_3^- . Два экзотермических эффекта на кривой DTA с максимумами при 465 и 510°С соответствуют процессам образования кристаллических структур ортованадата скандия и натрий-ванадиевых бронз, а обратимые эндоэффекты с максимумами 590 и 645°С отвечают процессам плавления натрий-ванадиевых бронз [17]. В осадке, прокаленном при температуре 800°С, обнаружены фазы ScVO_4 , $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ и $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ (табл. 2, образец А).

С целью изучения возможности получения нормального декаванадата скандия исследования в системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-HNO}_3$ проведены в водно-ацетоновой среде при постоянном мольном отношении V/Sc=1 и переменном H/V. Концентрация ацетона составляла 50% об. Результаты представлены на рис. 3. При смешивании растворов метаванадата натрия и нитрата скандия образовался желтый осадок дигидродекаванадата гидроксоскандия состава

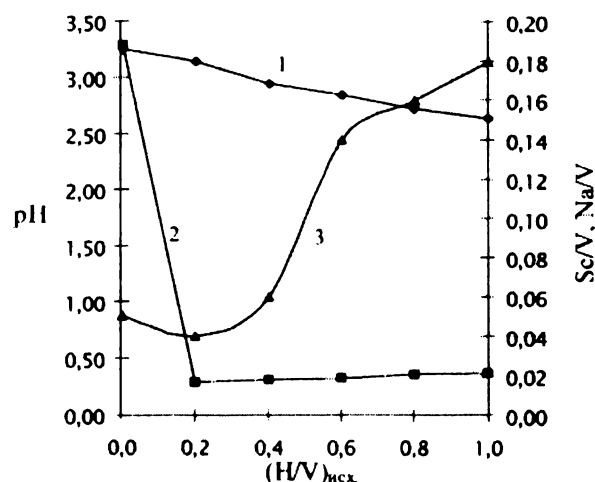


Рис. 3. Зависимости значений pH растворов (1), мольных отношений V/Sc (2) и Na/V (3) в твердых фазах от исходного мольного отношения V/Sc при взаимодействии нитрата скандия с метаванадатом натрия в системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COCH}_3$

$[\text{Sc}(\text{OH})_x] \cdot \frac{4}{3} \text{H}_y\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Добавление к нему ацетона через короткое время приводит к превращению части его в темно-коричневые додекаванадаты натрия и скандия: $\text{Sc}_4[(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_3$ и

$\text{Na}_4(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ а кислота способствует переходу последних в соединения состава: $\text{Sc}_2[(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{27}]_3$ и $\text{Na}_2(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{27}$.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа осадков, полученных в указанных условиях* и прокаленных при температуре 800°C, а также соединений скандия и ванадия

Образец А		Образец Б		Образец В		Образец Г		Sc_2O_3		ScVO_4 [18]		V_2O_5 [19]	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
13,00	6	7,24	14	8,59	6	8,48	6	8,56	7	3,38	100	5,81	50,2
7,23	7	6,38	5	5,76	6	7,76	6	6,93	5	2,71	14	4,38	100,0
6,93	7	5,47	7	4,39	22	7,36	6	6,30	4	2,58	61	4,11	46,0
5,93	5	4,72	6	4,11	6	6,81	6	5,52	5	2,39	11	3,41	76,4
4,54	5	4,36	60	3,39	28	6,39	5	4,83	4	2,27	18	2,88	67,6
3,38	46	4,08	11	3,08	4	6,02	7	4,47	4	2,12	9	2,79	50,7
3,06	5	3,83	6	2,89	5	3,68	7	4,00	8	1,95	6	2,71	26,0
2,71	6	3,39	18	2,59	6	3,39	45	3,45	12	1,76	62	2,61	49,4
2,58	17	3,26	8	2,39	4	3,02	5	3,36	9	1,69	25	2,18	31,9
2,39	6	3,05	17	1,92	5	2,85	15	3,27	6	1,53	5	2,17	45,0
2,27	5	2,93	6			2,71	9	3,08	4	1,51	11	1,92	39,9
1,75	20	2,87	14			2,58	19	2,83	48	1,42	21	1,89	28,2
1,69	7	2,76	7			2,27	7	2,45	6	1,40	12	1,77	54,0
1,42	7	2,55	5			2,05	5	2,41	4	1,38	3	1,76	48,0
		2,19	11			1,75	18	2,30	5	1,29	10	1,65	42,0
		2,15	6			1,72	5	2,09	10	1,09	10	1,56	45,0
		1,92	9			1,69	8	1,92	6	0,92	8	1,51	42,3
		1,86	4					1,79	4			1,49	48,8
		1,78	5					1,74	24			1,44	50,0
		1,46	6					1,59	5				
		1,44	3					1,52	4				
								1,48	10				
								1,45	6				

* Образцы А, Б, В, Г получены в пробах с исходными мольными отношениями V/Sc=4.0 (рис. 2), H/V=1.0 (рис. 3), OH/Sc=1.0 (рис. 4), OH/Sc=2.7 (рис. 4) соответственно. До прокаливания все образцы были рентгеноаморфны.

Указанные превращения подтверждаются ИК-спектрами этих осадков, в которых появляются полосы поглощения валентных колебаний V-O 1010, 890, 840 и 760 см^{-1} , характерные для структуры додекаванадатов [16].

Термическое поведение осадков этой системы соответствовало их составу. Поскольку в образцах высокое содержание ванадия, то при нагревании образуются не только фазы ортованадата скандия и натрий-ванадиевых бронз, но и фаза V_2O_5 (табл. 2, образец Б).

Получить нормальный декаванадат скандия в системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COCH}_3$ не удалось (вероятно, из-за его большей растворимости по сравнению с растворимостью додекаванадатов в этих условиях).

На рис. 4 представлены результаты исследования системы $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-NaOH-H}_2\text{O}$. Исходное мольное отношение V/Sc для всех проб серии было равно 1. При добавлении метаванадата натрия к раствору нитрата скандия осаждается желтый дигидродекаванадат гидроксо-

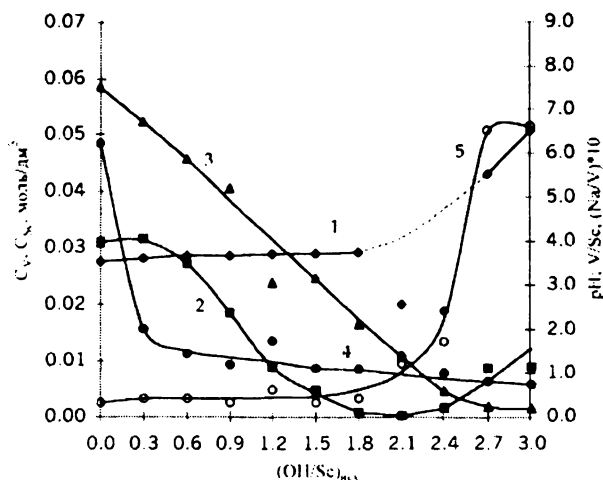


Рис. 4. Зависимости значений pH растворов (1), молярных концентраций ванадия (2) и скандия (3) в растворах, молярных отношений V/Sc (4) и Na/V (5) в твердых фазах от исходного молярного отношения V/Sc при взаимодействии нитрата скандия с метаванадатом натрия в системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\text{-NaOH-H}_2\text{O}$.

скандия, который при выдерживании в течение 7-10 суток частично переходит в менее растворимый додекаванадат. Колебательный спектр рентгеноаморфного осадка содержит полосу поглощения 1620 см^{-1} , обусловленную деформационными колебаниями молекул воды, а также полосы $980, 840, 720\text{ см}^{-1}$ и $1005, 760\text{ см}^{-1}$, характерные для структур декаванадат- и додекаванадат-ионов соответственно [16]. Дегидратация образца протекает в области $80\text{-}280^\circ\text{C}$ без четкого разделения стадий удаления кристаллизационной и конституционной воды. Экзоэффект на кривой DTA с максимумом 400°C отвечает процессу кристаллизации ортованадата скандия и натрий-ванадиевых фаз. Образец, прокаленный при 800°C , является смесью фаз $\text{ScVO}_4, \text{V}_2\text{O}_5, \text{NaV}_6\text{O}_{15}$ (табл. 2, образец В). Обратимый эндотермический эффект с максимумом 670°C соответствует плавлению смеси оксида ванадия (V) и натрий-ванадиевой бронзы согласно диаграмме состояния системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ [17].

Добавление к смеси солей скандия и ванадия гидроксида натрия предотвращает переход в додекаванадат и снижает отношение V/Sc в осадке с 6.2 до 2.0 (рис. 4). Монотонное убывание отношения V/Sc в осадках при постоянном снижении концентраций ванадия и скандия в растворе происходит при практически неизменном значении величины pH, что свидетельствует о протекании процессов образования гидродекаванадатов гидроксида скандия. Учитывая более высокую растворимость нормальных декаванадатов металлов по сравнению с растворимостью основных солей в целом, а также возможные изменения в

составе полимерных гидроксокаатионов скандия в данном интервале значений pH (см. рис. 1 и 4), легко объяснить поведение всех ионов в данной серии экспериментов. Так, наличие нитрат-ионов в осадках обусловлено возможностью соосаждения основных нитратов скандия. Процесс внедрения ионов натрия в осадок рассмотрен ранее.

Избыток гидроксида натрия при молярных отношениях $(\text{OH}/\text{Sc}) > 2$ неизбежно вызывает повышение значения pH и связанные с ним переход дека- в метаванадат-ионы, основных солей в гидроксид скандия, выход ванадия из осадков и повышение содержания натрия в них. В ИК-спектрах рентгеноаморфных осадков происходит смещение полосы поглощения 840 см^{-1} , характерной для структуры декаванадата, в длинноволновую область 820 см^{-1} (наиболее сильная полоса поглощения метаванадата), а полосы 960 и 720 см^{-1} практически исчезают. Процесс дегидратации осадков протекает в две стадии: кристаллизационная вода удаляется до 150°C , а конституционная - в интервале $150\text{-}320^\circ\text{C}$. Эндоэффект на кривой DTA с максимумом 510°C связан с процессом удаления NO_3^- -групп (что подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями). Образец, прокаленный при 800°C , содержит фазы $\text{ScVO}_4, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7, \text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$ (табл. 2, образец Г). Интенсивный экзоэффект с максимумом 540°C обусловлен процессом кристаллизации фазы ScVO_4 , а обратимые эффекты с максимумами $630, 550, 500^\circ\text{C}$ связаны с плавлением натрий-ванадиевых фаз [17].

Все указанные изменения в составе осадков данной системы доказаны ИК-спектроскопическими исследованиями и термическим анализом.

Предложенное в работе описание процессов, протекающих в изученных системах при взаимодействии метаванадат-ионов с ионами скандия (III), хорошо согласуется с данными о состоянии этих ионов в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Находнова А.П., Заславская Л.В., Пицюга В.Г., Михайлова А.С. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26, № 10. С. 2687.
2. Находнова А.П., Заславская Л.В. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29, № 16. С. 1454.
3. Находнова А.П., Заславская Л.В. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 24, № 7. С. 1776.
4. Аналитическая химия ванадия / Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. М.: Наука, 1981. С. 215.
5. Kilpatrick M., Pokras L. // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101, № 1. P. 39.

6. Комиссарова Л.Н. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25, № 1. С. 143.
7. Ушеренко Л.Н., Скорик Н.А. // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17, № 3. С. 2918.
8. Швейтцер Г., Уинкли Д. Химия экстракции: Доклады Междун.конф. Гетеберг.Швеция. 27 августа - 1 сентября 1966. М.: Атомиздат, 1971. С. 34.
9. Антонович В.П., Назаренко В.А. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13, № 7. С. 1805.
10. Biedermann G., Kilpatrick M., Pokras L., Sillen L. // Acta chem. scand. 1956. V.10. P.1327.
11. Комиссарова Л.Н., Пруткова Н.М., Пушкина Г.Я. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16, № 7. С. 1798.
12. Иванов-Эмин Б.Н., Егоров Н.М., Романов В.И., Сифорова Е.Н. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, №4. С. 1224.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
14. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.:Металлургиздат, 1977. С.260.
15. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. Ванадатометрия. М.: Металлургиздат, 1959. С. 172.
16. Ивакин А.А., Яценко А.П. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 25, № 5. С. 1335.
17. Фотиев А.А., Слободин Б.В. Ванадаты. Состав, синтез, свойства, структура. М.: Наука, 1988. С. 267.
18. Powder diffraction file. Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phass inorganic. Swarthmore: JCPDS, 1976.
19. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования. Свердловск: АН СССР, 1969. С. 200.

* * * * *